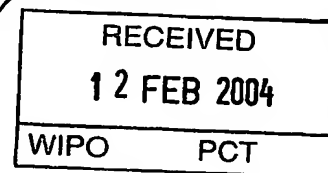


EP03/13012



12 DEC 2003

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 55 282.7

Anmeldetag: 26. November 2002

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Anmelder/Inhaber: Specialty Minerals Michigan Inc.,
Bingham Farms, Mich./US

Bezeichnung: Sonde zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität von
Metallschmelzen und Verfahren zu ihrer Herstellung

IPC: G 01 N 27/411

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

BEST AVAILABLE COPY

Specialty Minerals Michigan, Inc.
30 600 Telegraph Road

Bingham Farms, Michigan 49025
USA

**Sonde zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität von Metallschmelzen und
Verfahren zu ihrer Herstellung.**

Die Erfindung bezieht sich auf eine Sonde der dem Oberbegriff des Anspruchs 1 entsprechenden Art und ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Anspruch 18.

- 5 Eine gattungsgemäße Sonde geht aus der US-PS 4 906 349 hervor. Die Sonde ist Bestandteil eines in die Schmelze einzutauchenden Meßkopfes und umfaßt in diesem Beispiel ein aus dem Meßkopf vorstehendes Röhrchen aus stabilisiertem Zirkonoxid, welches bei den hohen Temperaturen der Schmelze (ca. 1500°C bis 1800°C) überwiegend sauerstoffionenleitend und vernachlässigbar elektronenleitend ist. Das Röhrchen ist an dem vorstehenden Ende geschlossen und enthält dort eine Vergleichssubstanz in Gestalt einer pulvrigen Mischung von Chrom und Chromoxid, die über eine elektri-
- 10

sche Leitung mit einem Meßinstrument verbunden ist. Das Meßinstrument ist außerdem über einen elektronenleitenden Badkontakt und die Schmelze mit der Außenseite des Röhrchens verbunden und mißt daher die Potentialdifferenz zwischen der Außenseite und der Innenseite des Röhrchens, aus der unter Einbeziehung der Temperatur die Sauerstoffaktivität in der Schmelze ausgerechnet werden kann. Die Sauerstoffaktivität entspricht dem Gehalt an gelösten oder anderweitig in der Schmelze, insbesondere einer Stahlschmelze, vorhandenen Sauerstoff.

Das Prinzip der Messung der Sauerstoffaktivität mit solchen Sonden ist auch in dem Aufsatz "Sauerstoffmeßsonde FOX für Stahlschmelzen" in der Zeitschrift "Stahl und Eisen" 95 (1975), Heft 22, Seite 1084, beschrieben.

Aus den US-PSen 3 752 753 und 3 773 641 sind Ausführungsformen bekannt, bei denen nicht das ganze Röhrchen aus einem Feststoffelektrolyten besteht, sondern lediglich ein Stopfen in das offene Ende eines feuerfesten Röhrchen eingekittet ist, dessen ebene äußere Stirnseite bei der Messung in Kontakt mit der Schmelze steht.

Schließlich sind Ausführungsformen bekannt, bei denen Feststoffelektrolyt als Beschichtung auf einen Trägerstift oder ein Trägerröhrchen aufgebracht ist, wie es aus der DE 28 33 397 A1 zu ersehen ist. Diese Sonden haben eine besonders geringe Ansprechzeit.

Sonden der in Rede stehenden Art haben sich in den letzten drei Jahrzehnten als Meßelemente für die Sauerstoffaktivität insbesondere zur Kontrolle des Verlaufs der Desoxidierung mit Aluminium durchgesetzt. Ihre Funktion ist im Bereich höherer Sauerstoffgehalte, d.h. von etwa 100 ppm bis 1000 ppm oder mehr durchaus zufriedenstellend.

Es wurde jedoch bemerkt, daß die Zuverlässigkeit und Genauigkeit und insbesondere die Reproduzierbarkeit der Messungen im Bereich besonders niedriger Sauerstoffgehalte von etwa 1 ppm bis 100 ppm zu wünschen übrig ließ.

Dieses Problem wird auch in der bereits erwähnten US-PS 4 906 349 behandelt. Dort werden die Sonden an ihrer äußeren, in die Schmelze eintauchenden Oberfläche durch Ätzen oder mechanisch durch Sandstrahlen

besonders gereinigt, um bei Sauerstoffkonzentrationen von Null bis 20 ppm mit größerer Genauigkeit und verbesserter Ansprechzeit messen zu können.

Die mechanische oder chemische Reinigung der der Schmelze zugewandten Oberfläche eines Feststoffelektrolyten wie Zirkonoxid ist nicht einfach, weil es ein sehr hartes und schwer angreifbares Material ist, und erfordert einen erheblichen zusätzlichen Aufwand.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei niedrigen Sauerstoffgehalten die Funktion der in Rede stehenden Sonden ohne großen zusätzlichen Aufwand zu verbessern.

Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 wiedergegebene Ausgestaltung einer gattungsgemäßen Sonde gelöst.

Die Eintrittsoberfläche des Feststoffelektrolyten wird also erfindungsgemäß von einer funktionellen Folienanordnung überdeckt. Eine Folienanordnung in diesem Sinn kann eine einzelne oder können mehrere übereinander gelegte Folien sein, die beim Eintauchen in die Schmelze eine bestimmte Funktion ausüben.

Der Ausdruck "Folie" ist im vorliegenden Zusammenhang als Gegensatz zu einer Beschichtung gemeint. Eine Beschichtung wird auf einen Träger aufgebracht und gewinnt erst dadurch den Zusammenhalt als flächige Materialansammlung. Die Folie ist ein Flächengebilde, z.B. ein dünn gewalztes Metall, welches im Gegensatz zu einer Beschichtung auch ohne einen besonderen Träger einen Zusammenhalt aufweist und sich als im wesentlichen zweidimensionales Formgebilde geringer, über die Fläche im wesentlichen gleichbleibender Dicke darstellt.

Die Funktion der Folie kann mehrerlei umfassen. Die Störung der Messungen bei niedrigen Sauerstoffgehalten kann zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß beim Einführen der Sonde in die Schmelze an der Oberfläche der Sonde Sauerstoff aus der Umgebung eingeschleppt wird, der dann von der Sonde mitgemessen wird. Dieser Fehler macht sich besonders stark bemerkbar, wenn der Sauerstoffgehalt der Schmelze besonders niedrig ist. Die Folie unterbindet die Mitnahme von Sauerstoff z.B. aus der Luft an der Oberfläche der Sonde bei deren Eintauchen in die Schmelze.

Eine andere Funktion einer Folie könnte in der Beeinflussung der Benetzbarkeit der Eintrittsoberfläche durch die Schmelze liegen. Wenn die Folie aus einem solchen Material besteht, welches den Übertritt der Sauerstoffionen aus der Schmelze in den Feststoffelektrolyten nicht behindert und gleichzeitig beim Aufschmelzen unter dem Einfluß der Schmelze einen vorteilhaften Einfluß auf die Benetzbarkeit hat, können diesbezügliche Fehler der Messung verringert werden.

Die Folienanordnung als Ganze und insbesondere deren einzelne Folien sollen flexibel sein, so daß sie der Gestalt der Eintrittsoberfläche des Feststoffelektrolyten leicht anpaßbar sind und sich eng an diese anlegen können. Die Folienanordnung soll also nur eine geringe mechanische Steifigkeit besitzen.

Es ist an sich bekannt, die Eintrittsoberfläche des Feststoffelektrolyten an einer gattungsgemäßen Sonde mit einer Überdeckung zu versehen.

So ist bei der US-PS 4 342 633 das Röhrchen aus dem Feststoffelektrolyten mit einer aufziehbaren Abschirmung aus einem kohlenstoffarmen Stahl versehen, die den Temperaturschock beim Eintauchen der Sonde in die Schmelze mildern soll. Die Abschirmung umgibt die Sonde und hat selbst die Form eines der Sonde angepaßten Röhrchens, welches mit einer engen Passung über das Sondenröhrchen schiebbar ist. Das Stahlröhrchen hat eine Eigenstabilität, im Gegensatz zu einer Folie. Die enge Passung ist schwer zu erreichen, weil die Röhrchen aus dem Feststoffelektrolyten nur mit gewissen Toleranzen am Außenumfang herstellbar sind. Eine enge Anlage des Innenumfangs des Stahlröhrchens an der Außenumfangsfläche des Feststoffelektrolyt-Röhrchens ist also nicht zu erreichen. Vielmehr wird stets Luft und damit Sauerstoff in dem Zwischenraum vorhanden sein, der bei niedrigen Sauerstoffgehalten der Schmelze die Messung beeinträchtigt. Die Anordnung nach der US-PS 4 342 633 hat einen anderen Zweck als die Erfindung und kann den Zweck der Erfindung nicht erfüllen.

Die japanischen Veröffentlichungen JP 56100353 A2, JP 56100354 A2 und JP 56092450 A2 offenbaren Beschichtungen der Feststoffelektrolyt-Sonde, die das Meßverhalten der Sonde in geschmolzenem Stahl verbessern sollen. Aus der JP 56100353 A2 geht eine Beschichtung mit einem

Metall wie Fe, Cu, Ni, Mg, Al oder dergleichen oder einem Metalloxid wie MgO, Al₂O₃ oder gleichen durch Bedampfen, Sputtering, Ionenplattierung oder ein anderes Verfahren hervor. Aus der JP 56100354 A2 ist die Beschichtung des Feststoffelektrolyten mit einem Metalloxidpulver wie MgO, Al₂O₃ oder dergleichen in einem organischen Binder bekannt, was in einer beschleunigten Wärmeübertragung und einer verbesserten Ansprechgeschwindigkeit resultieren soll. In der letzteren Schrift ist eine Sauerstoffaktivität von ungefähr 35 ppm, also im niedrigen Bereich, erwähnt. Aus der JP 56092450 A2 ist eine Beschichtung mit einer Mischung aus einem Metallpulver und einem organischen Binder beschrieben, was die Benetzbarkeit der Feststoffelektrolyt-Sonde durch den geschmolzenen Stahl verbessern soll. Zwischen der Sonde und dem Stahl soll sich keine wärmeisolierende Schicht ausbilden. Dadurch wird die Ansprechzeit verkürzt.

Die Beschichtungen erfordern eine zusätzliche aufwendige Apparatur und unterliegen der Gefahr des Abplatzens von ihrem Träger beim Eintauchen in die Schmelze.

Die erfindungsgemäße Überdeckung der Eintrittsoberfläche mit einer Folienanordnung hat demgegenüber den Vorteil der viel größeren Einfachheit, und ein Abplatzen wie bei einer Beschichtung kommt nicht vor.

Gemäß Anspruch 2 kann die Folienanordnung mindestens eine durch den Sauerstoff in der Schmelze oxidierbare Folie umfassen, die gemäß Anspruch 3 beispielsweise aus einem Aluminiumwerkstoff bestehen kann.

Eine solche Folie schmilzt sofort beim Kontakt mit der heißen Schmelze und reagiert mit dem Sauerstoff, der an der Oberfläche der Sonde beim Eintauchen in die Schmelze eingezogen worden sein mag. Dieser Sauerstoff kann also die Messung nicht mehr verfälschen.

Die Folienanordnung kann gemäß Anspruch 4 mindestens eine weitere die erste Folie außen oder innen zumindest teilweise überdeckende funktionelle Folie umfassen.

Ein Beispiel für eine solche Folie ist Gegenstand des Anspruchs 5, wonach das Material der weiteren Folie beim Aufschmelzen in Kontakt mit der Schmelze die Benetzung der Oberfläche des Feststoffelektrolyten fördert, so daß dieser gleichmäßigen Kontakt mit der Schmelze hat.

Eine Folie mit dieser Funktion kann aus einem Kupferwerkstoff bestehen (Anspruch 6).

Weitere Beispiele für das Material der weiteren Folie sind Pb, Ag, Zn, Sn, Au, Pt, Bi, Mg.

5 Wenn der Feststoffelektrolyt in Form eines eine im wesentlichen ebene Stirnseite aufweisenden Stoffes im Ende eines feuerfesten Röhrchens vorgesehen ist, kann sich die Folienanordnung gemäß Anspruch 7 vor dieser Stirnseite erstrecken und sie vor der Schmelze im ersten Moment des Eintauchens abdecken.

10 Es ist auch möglich, daß der Feststoffelektrolyt in Form einer Beschichtung auf einem Trägerstift oder Trägerröhrchen vorliegt und die Folienanordnung den Außenumfang des Feststoffelektrolyten vollständig eng umgibt (Anspruch 8).

15 Wenn aber der Feststoffelektrolyt in der bevorzugten Ausführungsform des Anspruchs 9 in der Form eines in die Metallschmelze einzutauchenden, am einzutauchenden Ende geschlossenen Röhrchens vorliegt, kann die Folienanordnung den Außenumfang des Röhrchens im Eintauchbereich eng umgeben, und zwar sowohl den zylindrischen Teil des Außenumfangs als auch den das Röhrchen kuppelartig verschließenden Endteil.

20 Eine wichtige Ausgestaltung der Erfindung besteht gemäß Anspruch 10 darin, daß Mittel vorgesehen sind, die die Folienanordnung in enger Anlage an der Oberfläche halten und den Kontakt verstärken.

25 Ein solches Mittel kann gemäß Anspruch 11 eine in Kontakt mit der Schmelze sich auflösende, zwischen der Oberfläche und der Folienanordnung vorgesehene Bindemittel umfassen.

Das Bindemittel soll sich durch Verbrennung, Verdampfung oder Lösung in der Schmelze auflösen und verschwinden, nachdem es bis zum Eintritt die enge Anlage an der Eintrittsfläche hergestellt hat. Ein Beispiel sind organische Kleber wie Acrylharze.

30 Alternativ und bevorzugt können gemäß Anspruch 12 die Mittel mechanische Mittel sein, die die Folienanordnung von außen in enge Anlage an der Oberfläche drücken.

Gemäß den Ansprüchen 13 und 14 kann die Andrückung flächig bzw. elastisch erfolgen.

Ein einfaches derartiges Mittel, welches sich in der Praxis schon bewährt hat, umfaßt einen die Folie auf dem Außenumfang des den Feststoffelektrolyten bildenden Röhrchens stramm umgebenden elastomeren Schlauch.

Dieser Schlauch kann gemäß Anspruch 16 einen größeren Ausgangsdurchmesser als die das Röhrchen umgebende Folienanordnung aufweisen und nach dem Aufschieben auf diese in ihrer Längsrichtung unter radialer Durchmesser verringering auf die Folienanordnung aufschrumpfbar sein.

Dies kann gemäß Anspruch 17 praktisch dadurch realisiert werden, daß der Schlauch aus einem Material mit einem thermoaktivierbaren Formgedächtnis besteht, d.h. aus einem Material, welches dauerhaft verformt werden kann und aus dem verformten Zustand bei Einwirkung von Wärme in seine ursprüngliche Gestalt und Größe zurückzukehren bestrebt ist.

Die Erfindung verwirklicht sich auch in einem verfahrensmäßigen Aspekt gemäß Anspruch 18, wonach das Röhrchen an seinem Umfang von einer funktionellen Folienanordnung eng umgeben wird, wonach auf die auf dem Röhrchen befindliche Folienanordnung ein elastomeres Schlauch der Länge nach aufgeschoben wird und wonach der Schlauch dann auf die Folienanordnung unter Erzeugung einer zu einem radialen, die Folienanordnung in enge Anlage an der Eintrittsoberfläche des Röhrchens bringenden Druck führenden Ringzugspannung aufgeschrumpft wird.

Gemäß Anspruch 19 kann ein Schlauch aus einem Material mit thermoaktivierbarem Formgedächtnis verwendet werden und es kann der Schlauch in der aufgeschobenen Position erwärmt werden, um ihn schrumpfen zu lassen.

In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung schematisch dargestellt.

Fig. 1 zeigt einen durch die Längsachse gehenden Schnitt durch den unteren Teil einer Sonde;

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt nach der Linie II-II in Fig. 1;

Fig. 3 zeigt einen entsprechenden Längsschnitt einer zweiten Ausführungsform;

Fig. 4 zeigt einen Querschnitt nach der Linie IV-IV in Fig. 3;

Fig. 5 bis 8 zeigen durch die Längsachse gehende Schnitte durch weitere Ausführungsformen in gegenüber den Fig. 1 bis 4 verkleinertem Maßstab.

Die in Fig. 1 als Ganzes mit 100 bezeichnete Sonde umfaßt ein eine zylindrische Außenumfangsfläche 1" aufweisendes, am unteren Ende 1' etwa halbkugelförmig geschlossenes Röhrchen 1 aus einem bei höheren Temperaturen überwiegend sauerstoffionenleitenden und vernachlässigbar elektronenleitenden Feststoffelektrolyten 11, in dem Ausführungsbeispiel aus ZrO_2 , welches mit MgO stabilisiert ist. In dem unteren Ende des Röhrchens 1 befindet sich die Vergleichssubstanz 2 in Gestalt einer pulverförmigen Mischung aus Chrom/Chromoxid. Die innere Oberfläche 12 des Feststoffelektrolyten 11 steht im Scheitel des unteren Endes 1' mit einem Kontaktdraht 3 in elektrisch leitender Verbindung, der zu einem Meßinstrument führt. Die äußere Oberfläche des unteren Endes 1' trägt die Bezugszahl 13. In der Praxis hat das Röhrchen 1 einen Außendurchmesser von etwa 5 mm und eine Gesamtlänge von etwa 30 mm. In Fig. 1 ist nur der untere Teil dargestellt. Das Röhrchen 1 sitzt zusammen mit einem Thermoelement und einem Badkontakt, der ebenfalls mit dem Meßinstrument verbunden ist, in einem nicht dargestellten Meßkopf, der an einer Lanze von oben in die Schmelze eingetaucht wird. Die Vergleichssubstanz 2 hat eine bekannte Sauerstoffaktivität. Die Sauerstoffaktivität der Schmelze hängt von ihrem Sauerstoffgehalt ab. Es entsteht zwischen der Außenseite und der Innenseite des Röhrchens 1 eine Potentialdifferenz, die in dem Meßinstrument gemessen werden kann und, wenn die Temperatur an der Sonde 100 bekannt ist, einen rechnerischen Rückschluß auf die Sauerstoffaktivität der Schmelze erlaubt.

Das Röhrchen 1 bildet an seiner äußeren Umfangsfläche eine Eintrittsoberfläche 4 für die Sauerstoffionen der Schmelze.

Die Eintrittsoberfläche 4 ist von einer sie eng umgebenden Folienanordnung 10 umwickelt, die in dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1 durch eine einzige Folie 6 aus einem Aluminiumwerkstoff gegeben ist. In dem Ausführungs-

rungsbeispiel ist die einzelne Folie 6 einmal um das Röhrchen 1 herumgewickelt. Die Ränder überlappen sich bei 7 (Fig. 2), so daß der gesamte zylindrische Teil der Oberfläche des Röhrchens 1 überdeckt ist. Im Bereich des unteren Endes ist die Folie 6 außen um die Oberfläche 13 herumgefaltet, so daß im Ergebnis die gesamte äußere Oberfläche des Röhrchens 1 überdeckt ist.

Die Folie 6 ist ihrerseits von einem Schlauch 8 aus einem elastomeren Material umgeben, der in dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1 an seinem unteren Ende 8' ähnlich wie das Röhrchen 1 geschlossen ist. Der Schlauch 8 hat zunächst einen etwas größeren zylindrischen Innendurchmesser, als es dem Außenumfang der um das Röhrchen 1 herumgewickelten Folie 6 entspricht. Der Schlauch 8 kann in diesem Zustand der Länge nach über die Folie 6 hinweg aufgeschoben werden und überdeckt dann die Folie 6 bzw. das Röhrchen 1 auf seiner ganzen Erstreckung einschließlich seines unteren Endes 1'. Der Schlauch 8 besteht aus einem Material mit einem Formgedächtnis. Er hat eine Vorbehandlung in Gestalt einer radialen Dehnung erfahren, die zu einer bleibenden Aufweitung geführt hat. Bei einer Erwärmung ist er bestrebt, wieder zu seinem ursprünglichen Durchmesser zurückzukehren. Er kann also durch Erwärmen zum Schrumpfen gebracht werden, so daß in dem Schlauch 8 eine Ringzugspannung entsteht, die zu einem radial von außen auf die Folie 6 wirkenden Druck führt, der die Folie 6 in enge Anlage an der Eintrittsoberfläche 4, d.h. der Oberfläche des Röhrchens 1 bringt. In Fig. 1 und 2 ist der betriebsbereite Zustand der Sonde 100 nach dem Aufschumpfen des Schlauches 8 dargestellt.

Das Vorhandensein der Folie 6 in enger Anlage an der Eintrittsoberfläche 4 des Röhrchens 1 hat zur Folge, daß beim Eintauchen der Sonde 100 in die Schmelze kein Luftsauerstoff sich an der durch die äußeren Oberflächen 1", 13 gebildeten Eintrittsoberfläche 4 festsetzen und miteingezogen werden kann, der die Sauerstoffaktivitätsmessung verfälschen könnte. Dies wäre sogenannter unerwünschter Sauerstoff. Die Absicht ist ja, nur den Sauerstoff in der Schmelze zu messen. Sobald die Sonde 100 in die Schmelze eingetaucht ist, verbrennt der Schlauch 8. Die dabei durch die Reaktion Kohlenstoff-Sauerstoff verbrannte Menge an Kohlenstoff und Sauerstoff ist

so gering, daß sie die Messung, obwohl sie Sauerstoffgehalte von weniger als 100 ppm erfassen soll, nicht merklich beeinflußt. Außerdem kann kein Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid an der Eintrittsoberfläche 4 des Röhrchens 1 anhaften, weil dies durch die Folie 6 verhindert wird. Nach dem Verschwinden des Schlauchs 8 wird die aus einem Aluminiumwerkstoff bestehende Folie 6 von etwa doch in der Nähe der Eintrittsoberfläche 4 sich aufhaltenden Sauerstoff oxidiert. Die Folie 6 fängt also gewissermaßen unerwünscht eingebrachten Sauerstoff weg, indem sie oxidiert wird. Der nicht oxidierte Rest der Folie 6 löst sich sofort in der Schmelze, und aufgrund der sehr geringen Masse der Folie 6 ergibt sich keine Beeinträchtigung der anschließenden Messung.

Soweit bei den weiteren Sonden funktionell entsprechende Teile vorhanden sind, sind die Bezugswerte die gleichen wie bei der Sonde 100 der Fig. 1 und 2.

Die Sonde 200 unterscheidet sich dadurch von der Sonde 100, daß die Folienanordnung 20 in diesem Fall zweilagig ausgeführt ist und außer einer radial äußeren Folie 6 aus einem Aluminiumwerkstoff noch eine radial innere Folie 9 aus einem Kupferwerkstoff umfaßt, der bei der Berührung mit der Schmelze nach dem Verschwinden des elastomeren Schlauchs 18 und der Folie 6 die Benetzbarkeit der Eintrittsoberfläche 4 durch die Schmelze verbessert. Die Folien 6,9 liegen ganzflächig übereinander. Sie können aufeinander laminiert oder auch nur lose aufeinandergelegt sein. Auch die Folienanordnung 20 überdeckt sowohl den zylindrischen Teil 1' als auch den am unteren Ende 1' gelegenen Bereich 13 der äußeren Oberfläche des Röhrchens 1.

Im Gegensatz zu dem Schlauch 8 ist der Schlauch 18 am in Fig. 3 unteren Ende nicht geschlossen, sondern einfach durch einen abgeschnittenen Schlauchabschnitt gebildet, der ein Stück über das untere Ende 1' des Röhrchens 1 übersteht. Nach dem Aufschieben des Schlauchs 18 und dem Schrumpfen stellt sich die aus Fig. 3 ersichtliche Konfiguration ein, bei der das überstehende Stück 18', das frei schrumpfen kann, sich auf einen wesentlich geringeren Durchmesser zusammengezogen hat und nur noch einen kleinen inneren, nach außen offenen Kanal 18'' beläßt. In dem oberen Teil

der Fig. 3 jedoch kann der Schlauch 18 nicht frei schrumpfen, sondern baut eine Ringspannung auf, die die Folienanordnung 20 radial an die Umfangsfläche des Röhrchens 1 anpreßt. Die Funktion, die Anlage der Folienanordnung 20 an der äußeren Oberfläche 1",13 des Röhrchens 1 zu gewährleisten, kann auch mit dieser Ausführungsform erfüllt werden, die wirtschaftlicher ist als die Bereitstellung geschlossener Schläuche 8.

Es versteht sich, daß die Folienanordnungen 10,20 auch in mehreren Lagen um das Röhrchen 1 herumgewickelt sein können.

In der Zeichnung ist die Dicke der Folien 6, 9 und der Schläuche 8,18 aus Gründen der Erkennbarkeit übertrieben dargestellt. Tatsächlich sind die Folien etwa 0,001 bis 0,05 mm dick. Der schrumpffähige Schlauch 8,18 kann eine Wandstärke von 0,2 bis 0,5 mm aufweisen.

Die vorstehenden Ausführungen gelten auch für die weiteren Ausführungsbeispiele der Erfindung nach den Fig. 5 bis 7.

Bei der Sonde 300 der Fig. 5 liegt der Feststoffelektrolyt 11 nicht in Form eines an einem Ende geschlossenen Röhrchens, sondern als Stopfen 21 vor, der in das offene Ende eines feuerfesten Röhrchens 22 dicht eingefügt ist. Der Stopfen 21 hat eine im wesentlichen ebene, zur Achse des Röhrchens 22 senkrechte Stirnseite 23, vor der sich eine Folienanordnung 10 erstreckt, die wie bei der Ausführungsform nach Fig. 1 aus einer einzelnen Folie 6 besteht, deren Überlappung allerdings nicht dargestellt ist. Auf der der Stirnseite 23 gegenüberliegenden Rückseite des Stopfens 21 ist die Vergleichssubstanz 2 in Form einer Scheibe vorgesehen. Die Folie 6 überdeckt die Stirnseite 23 und auch noch einen Abschnitt des zylindrischen Umfangs des Röhrchens 22, so daß der Eintauchbereich der Sonde 300 ganz von der Folie 6 abgedeckt ist.

Über den Außenumfang der Folie 6 sowohl im zylindrischen Bereich als auch im unteren Bereich vor der Stirnseite 23 ist ein am in Fig. 5 unteren Ende geschlossener Schlauch 8 aufgeschrumpft, der die gleichen Eigenschaften und Funktionen wie der Schlauch 8 in den Fig. 1 und 2 hat.

Bei der Sonde 400 der Fig. 6 ist ein Träger in Form eines Stiftes 24 aus feuerfesten Material vorgesehen. Auf dem Außenumfang des einzutau- chenden Endes des Stiftes 24 ist eine Beschichtung 27 mit einer Vergleichs-

substanz 2 angebracht, die wiederum von einer Beschichtung 25 mit einem Feststoffelektrolyten 11 überdeckt ist. Die Kontaktierung der Vergleichssubstanz 2 und der Feststoffelektrolyt 11 ist nicht dargestellt. Die Beschichtungen 25 und 27 überdecken das besagte Ende des Stiftes 24 vollständig und dicht. Die Beschichtungen sind von einer Folienanordnung 10 vollständig überdeckt, die wiederum aus nur einer Folie 6 besteht. Über den gesamten Außenumfang der Folienanordnung 10 ist ein Schlauch 8 geschrumpft, der am unteren Ende geschlossen ist und die gleichen Eigenschaften aufweist wie der Schlauch 8 der Fig. 1 und 2.

Auch bei der Sonde 500 der Fig. 7 sind die Vergleichssubstanz 2 und der Feststoffelektrolyt 11 als Beschichtung 27 bzw. 25 ausgeführt, jedoch auf dem Außenumfang eines am Ende geschlossenen feuerfesten Röhrchens 26, welches hier anstelle des feuerfesten Stiftes 24 eingesetzt wird. Auch hier sind die Beschichtungen 27 und 25 im ganzen Eintauchbereich von einer Folienanordnung 10 mit nur einer Folie 6 überdeckt, deren ganze Außenseite wiederum von einem aufgeschrumpften Schlauch 8 überdeckt und zusammengehalten ist.

Prinzipiell kann der schrumpfende Schlauch 8, 18 auch weggelassen werden, wenn die Folienanordnung 10, 20 flächig mit einem Bindemittel versehen und um das Röhrchen 1 herumgeklebt wird, wie es bei der Sonde 600 der Fig. 8 dargestellt ist. Bei der Sonde 600 ist wie bei der Sonde 100 ein Röhrchen 1 aus einem Feststoffelektrolyten 11 vorgesehen, in welchem die Vergleichssubstanz 2 untergebracht ist und um welches an seinem gesamten Außenumfang mittels eines nur durch eine verdickte Linie dargestellten Acrylharzklebers 5 eine Folie 6 herumgeklebt ist. Der Acrylharzkleber 5 übt die sonst dem Schlauch 8, 18 zukommende Funktion aus, die Folie 6 in enger Anlage an der Eintrittsoberfläche 4 zu halten.

Die Ausführungsformen mit Schlauch sind jedoch bevorzugt, weil der Schlauch die Eintrittsoberfläche 4 besser vor beim Eintauchen eingesleppten Sauerstoff schützt.

Specialty Minerals Michigan, Inc.
30 600 Telegraph Road
Bingham Farms, Michigan 49025
USA

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Sonde (100,200,300,400,500,600) zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität von Metallschmelzen, insbesondere Stahlschmelzen,

mit einer Vergleichssubstanz (2) bekannter Sauerstoffaktivität, die über eine elektronenleitende Verbindung (3) an eine Meßeinrichtung anschließbar ist,

mit einem bei höheren Temperaturen überwiegend sauerstoffionenleitenden und vernachlässigbar elektronenleitenden Feststoffelektrolyten, die Vergleichssubstanz (2) von der Schmelze trennt und eine an die Schmelze angrenzende Eintrittsoberfläche (4) für Sauerstoffionen aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Eintrittsoberfläche (4) der betriebsbereiten Sonde von einer eng an ihr anliegenden funktionellen Folienanordnung (10,20) überdeckt ist.

2. Sonde nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Folienanordnung (10,20) mindestens eine durch den Sauerstoff in der Schmelze oxidierbare Folie (6) umfaßt.

3. Sonde nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Folie (6) aus einem Aluminiumwerkstoff besteht.

5 4. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Folienanordnung (20) mindestens eine zweite, die erste Folie innen oder außen zumindest teilweise überdeckende funktionelle Folie (9) umfaßt.

10 5. Sonde nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Material der zweiten Folie beim Aufschmelzen in Kontakt mit der Schmelze die Benetzung der Eintrittsoberfläche (4) des Feststoffelektrolyten (1) fördert.

15 6. Sonde nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite Folie (9) aus einem Kupferwerkstoff besteht.

20 7. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feststoffelektrolyt (11) in Form eines eine im wesentlichen ebene Stirnseite (23) aufweisenden Stopfens (21) im Ende eines feuerfesten Röhrchens (22) vorgesehen ist und die Folienanordnung (10,20) sich vor der Stirnseite (23) erstreckt.

25 8. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vergleichssubstanz 2 und der Feststoffelektrolyt (11) in Form von Beschichtung 27 (25) auf einem feuerfesten Trägerstift (24) oder einem feuerfesten Trägerröhrchen (26) vorliegen und die Folienanordnung (10, 20) den Außenumfang des Feststoffelektrolyten (11) vollständig eng umgibt.

30 9. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feststoffelektrolyt (11) in der Form eines in die Metallschmelze einzutauchenden, am einzutauchenden Ende geschlossenen Röhrchens (1) vorliegt, in dessen Innerem die Vergleichssubstanz (2) untergebracht ist, und

daß die Folienanordnung (10,20) den Außenumfang des Röhrchens (1) vollständig eng umgibt.

5 10. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Mittel vorgesehen sind, die die Folienanordnung (10,20) in enger Anlage an der Eintrittsoberfläche (4) halten.

10 11. Sonde nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel ein in Kontakt mit der Schmelze sich auflösendes, zwischen der Eintrittsoberfläche (4) und der Folienanordnung (10,20) vorgesehenes Bindemittel umfassen.

15 12. Sonde nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel mechanische Mittel sind, die die Folienanordnung (10,20) von außen in enge Anlage an der Eintrittsoberfläche (4) drücken.

20 13. Sonde nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel die Folienanordnung (10,20) flächig gegen die Eintrittsoberfläche (4) drücken.

25 14. Sonde nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel die Folienanordnung (10,20) elastisch gegen die Oberfläche drücken.

30 15. Sonde nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel einen die Folienanordnung (10,20) auf dem Außenumfang des den Feststoffelektrolyten bildenden Röhrchens (1) stramm umgebenden elastomeren Schlauch (8,18) umfassen.

35 16. Sonde nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schlauch (8,18) einen größeren Ausgangsdurchmesser als die das Röhrchen (1) umgebende Folienanordnung (10,20) aufweist und nach dem Aufschie-

ben auf diese in ihrer Längsrichtung unter radialer Durchmesser-
verringern auf die Folienanordnung (10) aufschraumpfbar ist.

5 17. Sonde nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß der
Schlauch (8,18) aus einem Material mit einem thermoaktivierbaren Formge-
dächtnis besteht.

10 18. Verfahren zur Herstellung einer Sonde (100,200,300,400,500) zur
Ermittlung der Sauerstoffaktivität von Metallschmelzen, insbesondere Stahl-
schmelzen, wobei die Sonde (100,200,300,400,500) aus einen bei höheren
Temperaturen überwiegend sauerstoffionenleitenden und vernachlässigbar
elektronenleitenden Feststoffelektrolyten umfaßt, welcher zum Eintauchen in
die Metallschmelze bestimmt ist und eine Eintrittsoberfläche (4) für die Sau-
erstoffionen aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Eintrittsoberfläche
15 (4) von einer funktionellen Folienanordnung (10,20) eng umgeben wird, daß
auf die auf der Eintrittsoberfläche (4) befindliche Folienanordnung (10,20) ein
elastomerer Schlauch (8,18) der Länge nach aufgeschoben wird und daß der
Schlauch (8,18) dann auf die Folienanordnung (10,20) unter Erzeugung einer
zu einem radialen, die Folienanordnung (10,20) in enge Anlage an der Ein-
trittsoberfläche (4) bringenden Druck führenden Ringzugspannung aufge-
20 schraumpft wird.

25 19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein
Schlauch (8,18) aus einem Material mit thermoaktivierbarem Formgedächtnis
verwendet und der Schlauch (8,18) in der aufgeschobenen Position erwärmt
wird.

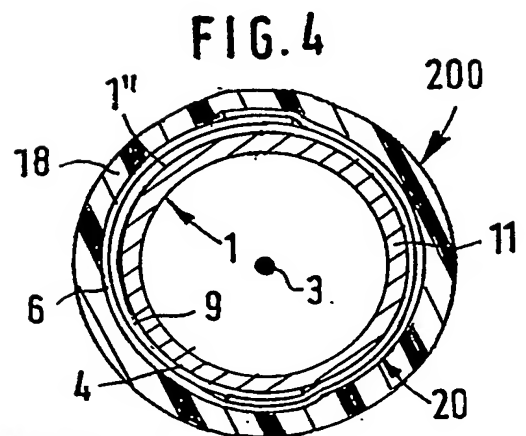
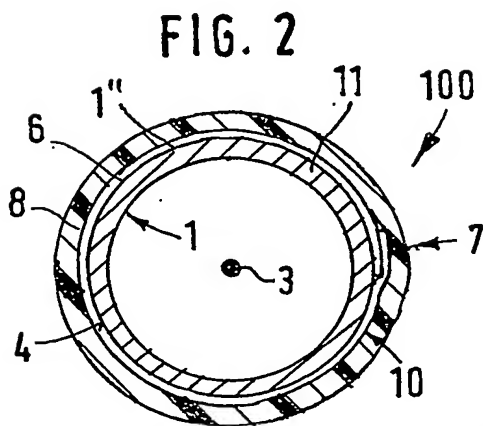
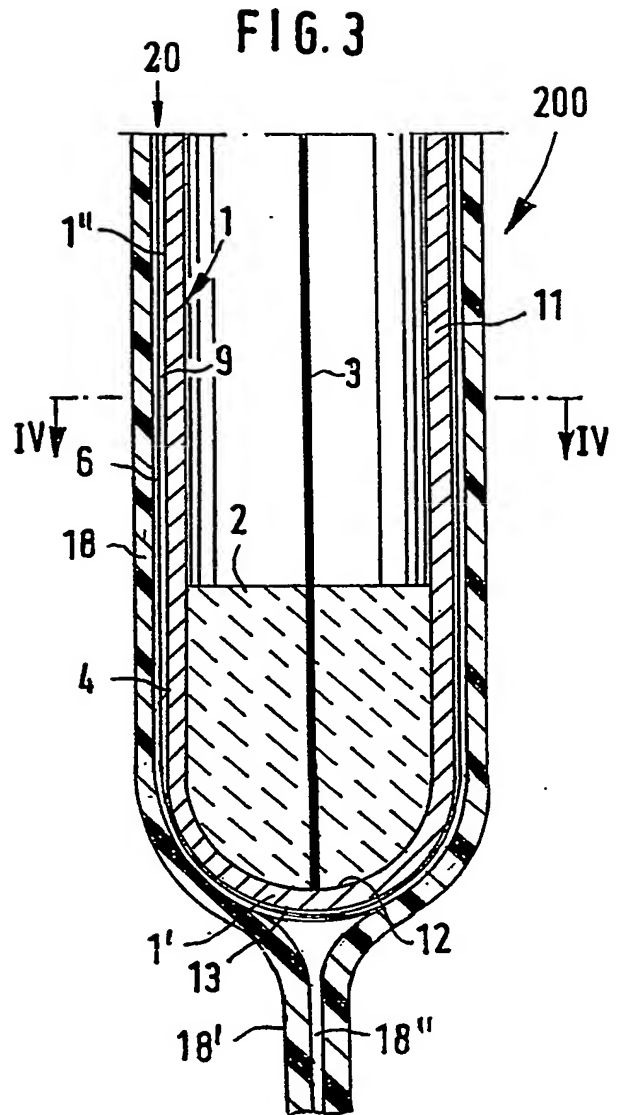
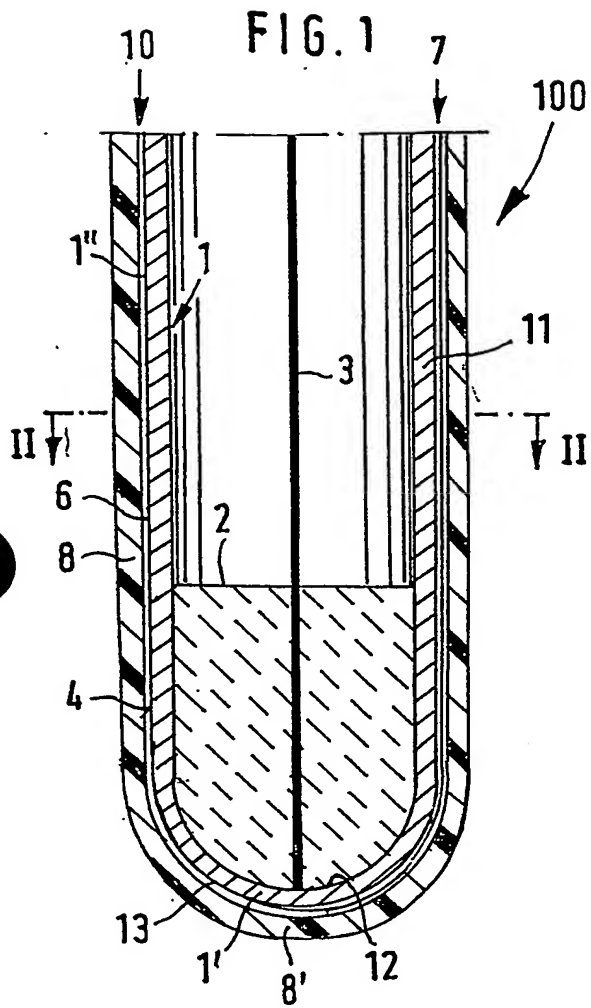


FIG. 5

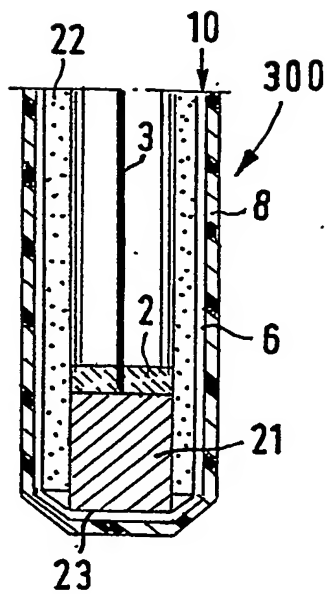


FIG. 6

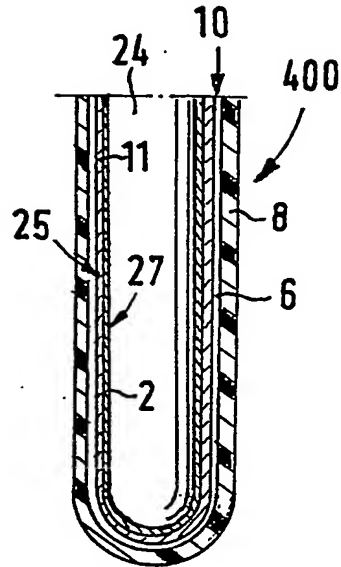


FIG. 7

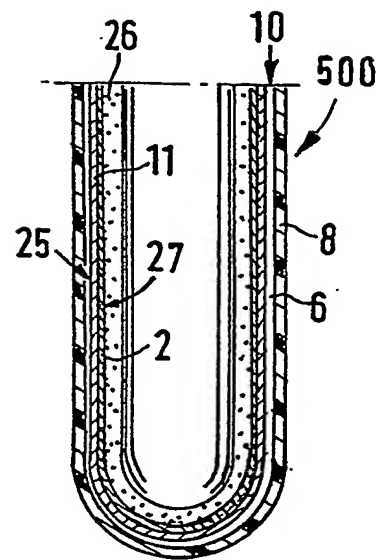
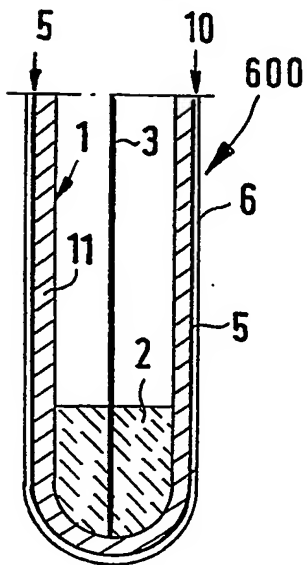
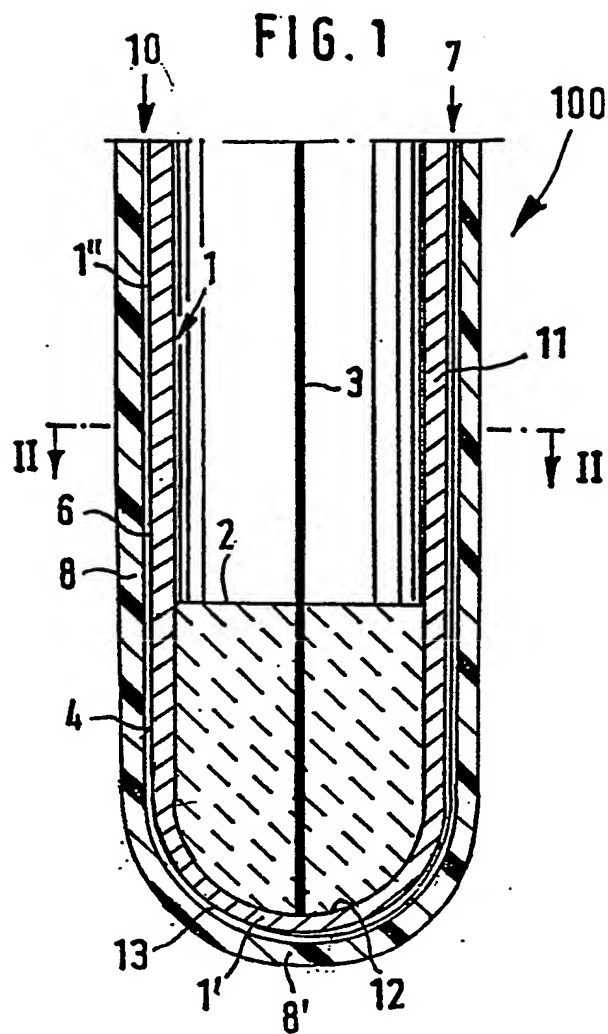


FIG. 8



Zusammenfassung

Eine Messsonde (100. 200. 300. 400. 500. 600) für einen Messkopf zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität von Metallschmelzen besitzt eine Referenzsubstanz (2) bekannter Sauerstoffaktivität, welche nach dem Eintauchen in die Metallschmelze von dieser durch einen hochschmelzenden Feststoffelektrolyten (11) getrennt ist, welcher elektronenleitend und bei höheren Temperaturen im wesentlichen sauerstoffleitend ist und welcher die Messung der elektromotorischen Kraft zwischen der Referenzsubstanz (2) und einem Badkontakt, welcher in Kontakt mit der Metallschmelze steht, gestattet. Die Eintrittsoberfläche (4) für Sauerstoff der Sonde in betriebsbereitem Zustand ist von einer sie eng umgebenden Folienanordnung (10) umwickelt. Die Folienanordnung (10) verhindert Messfehler durch während des Eintauchens miteingeschleppten Sauerstoff. (Fig. 1).



BEST AVAILABLE COPY